



10057 U.S. PTO

10/043979



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 01 394.9

**Anmeldetag:** 15. Januar 2001

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Verwertung von Abfallsatz-  
mischungen aus HALEX-Reaktionen

**IPC:** C 01 B, C 01 D, A 62 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. November 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

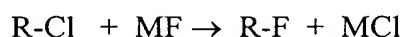
Weihmayer

Verfahren zur Verwertung von Abfallsalzmischungen aus HALEX-Reaktionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung und Verwertung von Abfallsalzmischungen, wie sie beispielsweise bei der Durchführung von Halogenaustauschreaktionen, sogenannten HALEX-Reaktionen (HALEX = **h**alogen **e**xchange) anfallen.

In solchen Reaktionen werden an organischen Verbindungen beispielsweise Chlor-Atome gegen Fluor-Atome ausgetauscht. Dabei kommen Alkalimetallfluoride oder -bifluoride zum Einsatz, die im Laufe der Reaktion zu den entsprechenden Alkalimetallchloriden umgesetzt werden (vergleiche Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, 4. Auflage, Band V, Teil 3, 1962, Seite 145 ff; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup>, 1988, Vol. A11, Seite 379).

Vereinfacht lassen sich solche Reaktionen wie folgt darstellen:



Dabei steht R für einen organischen Rest, M für ein Alkalimetall.

Da HALEX-Reaktionen im Allgemeinen mit überschüssigem Alkalimetallfluorid durchgeführt werden und das Reaktionsprodukt meist destillativ abgetrennt wird, fallen Abfallsalzmischungen an, die neben Resten organischer Verbindungen sowohl Alkalimetallchloride als auch Alkalimetallfluoride oder -bifluoride enthalten. Diese Abfallsalzmischungen wurden bislang überwiegend deponiert oder nach Abtrennung anhaftender Organika einem aufwändigen Recyclingprozess unterworfen (DE-A 199 17 610).

Es bestand daher die Aufgabe, für solche Abfallsalzmischungen eine Wiederverwertung zu finden.

Es wurde nun ein Verfahren zur Verwertung von Abfallsalzmischungen gefunden, das nach Extraktion organischer Bestandteile dadurch gekennzeichnet ist, dass die Abfallsalzmischung, enthaltend mindestens ein Alkalimetallchlorid und mindestens ein Alkalimetallfluorid oder -bifluorid sowie gegebenenfalls Reste organischer Verbindungen, mit Schwefelsäure kontaktiert wird, die entstehenden Halogenwasserstoffe größtenteils mit einem Inertgas aus der Reaktionsmischung gespült werden und die resultierende, salzhaltige Schwefelsäure mit Calciumfluorid zu Fluorwasserstoff und einem Calciumsulfat-Binder umgesetzt wird.

10

Unter Alkalimetall wurden z.B. Lithium, Natrium, Cäsium und insbesondere Kalium verstanden. Organische Verbindungen bedeuten in diesem Kontext beispielsweise Ausgangs- und Nebenprodukte der jeweiligen HALEX-Reaktion wie p-Chlornitrobenzol oder Tetrachlorbenzotrifluorid.

15

Die direkt aus HALEX-Reaktionen anfallenden Abfallsalzgemische können in der Regel 30 bis 60 Gew.-% Alkalimetallchloride, 10 bis 50 Gew.-% Alkalimetallfluoride oder -bifluoride sowie 0 bis 30 Gew.-% an organischen Verbindungen enthalten. Diese Gemische werden zunächst mit einem geeigneten Lösungsmittel, in dem die Alkalimetallhalogenide nicht löslich sind (z.B. Aceton, Dichlormethan), extrahiert.

20

Die an Organika auf diese Weise abgereicherten Abfallsalzmischungen können 0 bis 5 Gew.-% organischen Kohlenstoff, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-% enthalten und werden pro Mol Alkalimetall z.B. mit 2 Mol bis 120 Mol, vorzugsweise 6 bis 60 Mol konzentrierter Schwefelsäure, deren Gehalt im Allgemeinen  $\geq 94$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 98$  Gew.-% beträgt, kontaktiert.

25

Der Druck bei der Kontaktierung kann dabei z.B. 0,4 bis 2,0 bar, bevorzugt 0,5 bis 1,2 bar betragen. Als Temperaturen für diese Kontaktierung können z.B. 0°C bis 300°C, bevorzugt 20°C bis 250°C gewählt werden.

30

Die Entfernung des dabei entstehenden Chlorwasserstoffs erfolgt durch Spülung (Strippung) mit einem Inertgas, bevorzugt mit Luft, Stickstoff oder einer Mischung aus beidem, das anschließend einem Wäscher zugeführt wird. Die Zeitdauer der Spülung kann z.B. zwischen 10 Minuten und 24 Stunden, der Druck innerhalb der Strippkolonne kann 0,4 bis 2, bevorzugt 0,8 bis 1,2 bar betragen.

Die so erhaltene, salzhaltige Schwefelsäure besitzt im Allgemeinen einen Chloridgehalt von < 300 mg/kg. Setzt man diese, gegebenenfalls nach Zusatz weiterer konz. Schwefelsäure bis das molare Verhältnis Alkalimetall zu Schwefelsäure 1:40 bis 1:1300, bevorzugt 1:80 bis 1:200 beträgt, mit Calciumfluorid um, so entsteht ein chloridarmer Fluorwasserstoff, der für industrielle Anwendung ausreichend rein ist. Außerdem ein zwischen 0,07 und 2,5 Mol-%, bevorzugt zwischen 0,4 und 1,2 Mol-%, Alkalimetallsulfat enthaltendes, wasserarmes Calciumsulfat, das z.B. nach Neutralisation eventuell noch vorhandener Säure beispielsweise mit Calciumoxid, zu einem Calciumsulfat-Binder verarbeitet werden kann.

Wasserarmes Calciumsulfat (Anhydrit) findet in der Baustoffindustrie, gegebenenfalls mit Zuschlägen wie Wasser oder Sand versetzt, Anwendung z.B. als Bindemittel. Für ausreichende Abbindegeschwindigkeit und Festigkeit muss normalerweise ein Anreger wie beispielsweise Kaliumsulfat zugesetzt werden (DAS 1062609, 1956).

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist der Anreger bereits im Calciumsulfat-Binder enthalten und homogen verteilt, was den verfahrenstechnischen Aufwand für eine nachträgliche Zumischung von Anreger entfallen lässt. Im Falle, dass das Alkalimetall Kalium ist, beträgt der Anteil an Kaliumsulfat im erfindungsgemäß hergestellten Calciumsulfat-Binder z.B. zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

**Beispiel**

Eine Abfallsalzmischung aus der Herstellung von Tetrafluorbenzotrifluorid enthielt folgende Bestandteile (Gew.-%):

5

21,3 % organische Verbindungen, 34,2 % Kaliumfluorid, 44,5 % Kaliumchlorid.

10

Diese Abfallmischung wurde einer Extraktion mit Aceton unterworfen, wonach der Kohlenstoffgehalt der resultierenden Abfallsalzmischung <0,7 Gew.-%, der Anteil organischen Wasserstoffs <1,0 Gew.-% betrug.

15

2,25 t dieser Abfallsalzmischung wurden bei 30°C mit 219 t konzentrierter Schwefelsäure (98,5 Gew.-%) versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 8 Stunden bei einem Druck von 1 bar in einem Waschturm mit Stickstoff gespült (gestrippt). Der Chloridgehalt der salzhaltigen Schwefelsäure betrug nach dieser Prozedur weniger als 300 mg/Kg.

20

Anschließend wurden 172 t Calciumfluorid zugesetzt. Dabei wurden neben Fluorwasserstoff (Gehalt Wasser: 0,03 %, Gehalt Schwefeldioxid 0,002 %) 300 t wasserarmes Calciumsulfat mit einem Anteil von 1 Gew.-% Kaliumsulfat erhalten, das nach Neutralisation von restlicher Säure mit Calciumoxid zu einem Calciumsulfatbinder aufgemahlen wurde. Dieser Binder genügte den Anforderungen bei Prüfung gemäß DIN 4208. Der erfindungsgemäß hergestellte Binder wurde mit einem Calciumsulfat-Binder verglichen, dem der Anreger Kaliumsulfat (ebenfalls 1 Gew.-%) erst nach-

25

träglich zugefügt wurde. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

	Calciumsulfat-Binder nach erfindungsgemäßer Herstellung (Beispiel)	Calciumsulfat-Binder 1 Gew.-% Kaliumsulfat nachträglich zugemischt
<b>Abbindezeit [min]</b>		
Beginn	40	35
Ende	120	110
<b>Druckfestigkeit [N/mm<sup>2</sup>]</b>		
3 Tage	12	11
28 Tage	28	26
<b>Biegezugfestigkeit [N/mm<sup>2</sup>]</b>		
3 Tage	3,0	3,2
28 Tage	6,0	6,0

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verwertung von Abfallsalzmischungen aus HALEX-Reaktionen, enthaltend mindestens ein Alkalimetallchlorid und mindestens ein Alkalimetallfluorid sowie gegebenenfalls mindestens eine organische Verbindung, bei dem zunächst durch Extraktion organische Verbindungen größtenteils abgetrennt wurden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die nach Extraktion zurückbleibende Abfallsalzmischung mit einer überschüssigen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird, das resultierende Gemisch mittels Durchleiten von Inertgas von Chlorwasserstoff befreit wird, und mit Calciumfluorid zu Fluorwasserstoff und einem Alkalimetallsulfat-haltigen Calciumsulfat-Binder umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das ursprünglich für die HALEX-Reaktion eingesetzte Alkalimetallfluorid Kaliumfluorid oder Kaliumbifluorid ist.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur beim Kontaktieren mit Schwefelsäure 0°C bis 300°C beträgt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Entfernung von Halogenwasserstoffen benutzte Inertgas Luft, Stickstoff oder eine Mischung aus beidem ist.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die nach der Entfernung von Halogenwasserstoffen vorliegende, salzhaltige Schwefelsäure
  - a) mit Calciumfluorid umgesetzt wird
  - b) überschüssige Säuren mit Calciumoxid neutralisiert werden
  - c) das auf diese Weise erhaltene Calciumsulfat zu einem Calciumsulfat-Binder gemahlen wird.

6. Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Calciumsulfatbinders als Baustoff-Bindemittel.



**Verfahren zur Verwertung von Abfallsalzmischungen aus HALEX-Reaktionen****Z u s a m m e n f a s s u n g**

Verfahren zur Verwertung von Abfallsalzmischungen aus HALEX-Reaktionen, enthaltend mindestens ein Alkalimetallchlorid und mindestens ein Alkalimetallfluorid oder -bifluorid, sowie gegebenenfalls eine oder mehrere organische Verbindungen, die durch Extraktion abgereichert werden, dadurch gekennzeichnet, dass das man die resultierende Abfallsalzmischung zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure kontaktiert, der entstehende Chlorwasserstoff durch Spülung mit einem Inertgas größtenteils entfernt und die salzhaltige Schwefelsäure anschließend mit Calciumfluorid zu Fluorwasserstoff und Alkalimetallsulfat-haltigem Calciumsulfat umgesetzt wird, das zu einem Baustoff-Bindemittel verarbeitet werden kann.